

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090532 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C10M 163/00, F01M 11/00 // (C10M 163/00, 137:00, 139:00, 159:20) (C10N 10/04, 30:04, 40:25)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004617
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 16 日 (16.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-081147 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目 3 番 1 2 号 Tokyo (JP). 財団法人石油産業活性化センター (JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門 4 丁目 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 栗原 功 (KURIHARA, Isao) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 加賀谷 峰夫 (KAGAYA, Mineo) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 酒井 一, 外 (SAKAI, Hajime et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町 5 丁目 7 番地 秀和紀尾井町 T B R ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR DIESEL ENGINE

(54) 発明の名称: ディーゼルエンジン用潤滑油組成物

(57) Abstract: A lubricating oil composition for use in a diesel engine being equipped with a regenerative DPF and using a diesel fuel having a sulfur content of 10 mass ppm or less, which comprises a base oil for a lubricating oil and additives containing (A) a metal-based detergent, (B) an ashless dispersant and (C) a phosphorus-based anti-wear agent, and also has properties satisfying the requirements that the sulfate ash content is 0.4 to 2 mass %, that the atomic ratio of the amount of metals originated from (A) component to the total phosphorus amount is 0.2 to 3, that the atomic ratio of the total boron amount to the amount of metals originated from (A) component is 0.2 to 2, and that the atomic ratio of the total sulfur amount to the amount of metals originated from (A) component is 0 to 4. The above lubricating oil composition can extend the life of the DPF through the inhibition of the accumulation of components being easy to fasten to the inner wall of the regenerative DPF. A diesel engine system being extended in the life of a regenerative DPF and a method for inhibiting the accumulation of components fastened to a regenerative DPF in said system are also provided.

(57) 要約:

本発明は、再生式DPFの内壁に固着し易い成分の蓄積を抑制することで該DPFの寿命延長可能な、再生式DPFを備えたディーゼルエンジン用潤滑油組成物、再生式DPFの寿命が延長されたディーゼルエンジンシステム及び該システムにおける再生式DPFへの固着成分蓄積抑制方法を提供する。

本発明の潤滑油組成物は、再生式DPFを備え、且つ燃料として硫黄分 10 質量 ppm 以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジン用であり、潤滑油基油と、(A)金属系清浄剤、(B)無灰分散剤及び(C)リン系摩耗防止剤を含む添加剤とを含み、且つ硫酸灰分 0.4~2 質量%、全リン量に対する(A)成分起因の金属量の原子比 0.2~3、(A)成分起因の金属量に対する全ホウ素量の原子比 0.2~2、(A)成分起因の金属量に対する全硫黄量の原子比 0~4 の要件を満たす物性を有する。

WO 2005/090532 A1



SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ディーゼルエンジン用潤滑油組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、再生式DPFを備えたディーゼルエンジン用潤滑油組成物、再生式DPFの寿命が延長された再生式DPFを備えたディーゼルエンジンシステム及び該システムにおける再生式DPFへの固着成分蓄積抑制方法に関する。

背景技術

- [0002] 環境問題を背景に、世界各国の排ガス規制は年々厳しくなっており、特にディーゼルエンジンからの排ガスについては、NO_xや粒子状物質(PM)の低減が急務となっている。これらの排ガスを低減させる目的で、高圧噴射、排ガス再循環システム(EGR)等の燃焼改善技術や、酸化触媒、ディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)、あるいはNO_x吸蔵型還元触媒等の排ガス処理技術の開発が進められている。

DPFは、排ガス中のPMをフィルターで捕集除去するものであるが、その構造は各種様々である。中でも、ハニカムモノリスの両端を交互に目封じしたウォールフロー構造を有するDPFにおいては、捕集したPMが蓄積することで圧力損失の増大やエンジン出力の低下、あるいは燃費の悪化を引き起こすことが問題となっている。この問題を解決するために、一定距離走行後にDPF自体を交換するか、一旦外してPMを酸化・燃焼除去する再生処理手段等が行なわれてきた。しかし、最近になって、車両搭載を目的とし、走行中にDPFを連続再生する機能を備えた連続再生式DPFが開発されている。

尚、自動車用ディーゼル燃料としては、SO_x、NO_x及びPMの規制に応じ、硫黄分が0.2質量%から0.05質量%へと徐々に低減され、最近になって0.005質量%の軽油が一般的になってきた状況にある。

一方、ディーゼルエンジン用潤滑油は、潤滑油基油に各種添加剤が配合され、金属や硫黄、リン等の各種有効成分が含まれており、例えば、特開平6-49476号公報、特開平7-10273号公報、特開平8-48989号公報、特開2000-119680号公報、特開2000-256690号公報、特開平3-62893号公報には、DPFのPM蓄積を減らすために

金属分を低減した低灰分のディーゼルエンジン用潤滑油が提案されている。

- [0003] 従来提案されている低灰分のディーゼルエンジン用潤滑油は、DPFの灰分堆積量を低減するには効果的である。しかし、単純に低灰化してもDPF内への灰分の固着を抑制することはできないことがわかってきた。この固着灰分はDPFの再生処理過程においてエアブローによる逆洗洗浄を行ったとしても容易に除去できず、特に連続再生式DPFにおいては固着灰分がDPFの寿命に大きな影響を及ぼす。そのため、固着灰分の生成をコントロールすることが重要であるが、その詳細についてはこれまで十分に検討されていない。加えて、再生式DPFを装着したディーゼルエンジンに対し、燃料と潤滑油の影響を実際に評価し、最適化された報告はほとんどされていない。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の課題は、潤滑油における灰分量を単純に低減してDPFに蓄積する粒子状物質の絶対量を低減するのではなく、再生式DPFの内壁に固着し易い成分の蓄積を抑制することで、当該DPFの寿命を延長することができる、再生式DPFを備えたディーゼルエンジン用潤滑油組成物を提供することにある。

本発明の別の課題は、再生式DPFの内壁に固着し易い成分の蓄積が抑制でき、また、該再生DPFに蓄積した成分の除去を容易に行うことができる、再生式DPFの寿命が延長された再生式DPFを備えたディーゼルエンジンシステム及び該システムにおける再生式DPFへの固着成分蓄積抑制方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の構成成分の比率を特定範囲に規定した潤滑油組成物が、再生式DPFを備えたディーゼルエンジンにおいて、燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用した場合に、該DPFへの固着成分の蓄積をより顕著に抑制でき、また、該再生DPFに蓄積した成分の除去を容易に行うことができることを見出し、本発明を完成するに至った。ここで、硫黄分10質量ppmを超えるディーゼル燃料を使用した場合には、このような顕著な効果は見られない。

[0006] すなわち、本発明によれば、再生式DPFを備え、且つ燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジン用の潤滑油組成物であって、潤滑油基油と、(A)金属系清浄剤、(B)無灰分散剤及び(C)リン系摩耗防止剤を含む添加剤とを含み、且つ下記要件(1)〜(4)の全てを満たす物性を有するディーゼルエンジン用潤滑油組成物が提供される。

(1)硫酸灰分0.4〜2質量%、(2)全リン量に対する(A)成分起因の金属量の原子比(M/P比)0.2〜3、(3)(A)成分起因の金属量に対する全ホウ素量の原子比(B/M比)0.2〜2、(4)(A)成分起因の金属量に対する全硫黄量の原子比(S/M比)0〜4。

また本発明によれば、燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンシステムであって、再生式DPFを備え、且つエンジン用潤滑油として、前記ディーゼルエンジン用潤滑油組成物を有するディーゼルエンジンシステムが提供される。

更に本発明によれば、再生式DPFを備えたディーゼルエンジンシステムにおいて、燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用し、前記ディーゼルエンジン用潤滑油組成物を含む潤滑油を使用して該システムを運転する再生式DPFへの固着成分蓄積を抑制する方法が提供される。

更にまた本発明によれば、再生式DPFを備えたディーゼルエンジンシステムにおいて、燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用し、前記ディーゼルエンジン用潤滑油組成物を含む潤滑油を使用して該システムを運転する再生式DPFへ蓄積する成分の除去を容易にする方法が提供される。

また本発明によれば、再生式DPFを備え、且つ燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンを潤滑するための前記ディーゼルエンジン用潤滑油組成物の使用が提供される。

更に本発明によれば、再生式DPFを備え、且つ燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンにおいて、前記再生式DPFへの固着成分の蓄積を抑制するための前記ディーゼルエンジン用潤滑油組成物の使用が提供される。

更にまた本発明によれば、再生式DPFを備え、且つ燃料として硫黄分10質量ppm

以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンにおいて、前記再生式DPFへ蓄積する成分の除去を容易にするための前記ディーゼルエンジン用潤滑油組成物の使用が提供される。

発明の効果

- [0007] 本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は、(A)金属系清浄剤、(B)無灰分散剤及び(C)リン系摩耗防止剤を含み、且つ特定の物性を有するので、硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンにおいて、再生式DPFの内壁に固着し易い成分の蓄積を抑制し、また再生式DPFに蓄積した成分の除去を容易に行うことができ、当該DPFの寿命を延長することができる。従って、本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は、再生式DPF、特に連続再生式DPFを装着したディーゼルエンジンシステムや、該DPFへの固着成分蓄積抑制方法に極めて有用である。

発明を実施するための最良の形態

- [0008] 以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物(以下、単に潤滑油組成物あるいは組成物ということもある)に用いる潤滑油基油は、特に制限はなく、通常の潤滑油に使用される鉱油系基油及び／又は合成系基油が使用できる。

鉱油系基油としては、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したもの、あるいはワックス異性化鉱油、GTL WAX(ガストウリキッドワックス)を異性化する手法で製造される潤滑油基油が例示できる。

- [0009] 鉱油系基油中の硫黄分は、本発明の規定を満たす限り特に制限はなく、通常1質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下、さらに好ましくは0.05質量%以下である。

鉱油系基油としては、硫黄分0.001質量%以下の鉱油系基油を主要量、通常70質量%以上、更には80質量%以上、特に90質量%以上含有させ、あるいは単独使用が望ましい。鉱油系基油の硫黄分を低減することで、DPFへの固着成分の生成を抑制し易くなり、DPFに蓄積した成分の除去を容易にすることができる。

鉱油系基油において全芳香族含有量は、特に制限はなく、通常50質量%以下、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは8質量%以下であり、0質量%程度のものも好ましく使用できるが、添加剤の溶解性やスラッジ溶解性の点で通常1質量%以上、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上、特に好ましくは5質量%以上である。上記基油の全芳香族含有量を15質量%以下とすることでより酸化安定性に優れる組成物を得ることができる。

ここで全芳香族含有量とは、ASTMD2549に準拠して測定した芳香族留分(aromatic fraction)含有量を意味する。通常この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンの他、アントラセン、フェナントレン、及びこれらのアルキル化物、ベンゼン環が四環以上縮合した化合物、又はピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物等が含まれる。

[0010] 合成系基油としては、ポリブテン又はその水素化物;1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ α -オレフィン又はその水素化物;ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、又はジ-2-エチルヘキシルセバケート等のジエステル;ネオペンチルグリコールエステル、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、又はペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル;アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、又は芳香族エステル等の芳香族系合成油又はこれら2種以上の混合物等が例示できる。

[0011] 本発明に用いる潤滑油基油としては、上記鉱油系基油、上記合成系基油又はこれらの中から選ばれる2種以上の任意混合物等が使用できる。例えば、1種以上の鉱油系基油、1種以上の合成系基油、1種以上の鉱油系基油と1種以上の合成系基油との混合油等を挙げることができる。

[0012] 本発明に用いる潤滑油基油の動粘度は特に制限はないが、その100℃での動粘度は、 $3\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 以下が好ましく、 $4\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 以下がより好ましくは、 $5\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $7\text{mm}^2/\text{s}$ 以下が特に好ましく、 $6\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $7\text{mm}^2/\text{s}$ 以下が最も好ましい。前記動粘度が $20\text{mm}^2/\text{s}$ を越える場合は、低温粘度特性が悪化し、一方、その動粘度が $3\text{mm}^2/\text{s}$ 未満の場合は、潤滑箇所での油膜形成が不十分であるため

潤滑性に劣り、また潤滑油基油の蒸発損失が大きくなるためそれぞれ好ましくない。

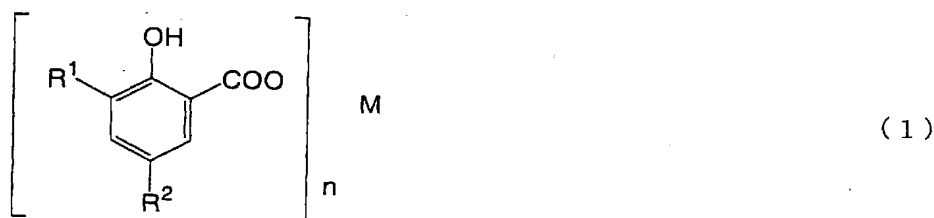
- [0013] 潤滑油基油の蒸発損失量としては、NOACK蒸発量で20質量%以下が好ましく、16質量%以下がさらに好ましく、10質量%以下が特に好ましい。潤滑油基油のNOACK蒸発量が20質量%を超える場合、潤滑油の蒸発損失が大きだけでなく、組成物中の硫黄化合物やリン化合物、あるいは金属分が潤滑油基油とともにDPFへ堆積する恐れがあり、固着成分の生成への悪影響が懸念されるため好ましくない。ここでNOACK蒸発量とは、CECL-40-T-87に準拠して測定したものである。

潤滑油基油の粘度指数は特に制限はないが、低温から高温まで優れた粘度特性が得られるようにその値は、通常80以上、好ましくは100以上、更に好ましくは120以上、特に好ましくは130以上である。その粘度指数が80未満である場合、低温粘度特性が悪化するため好ましくない。

- [0014] 本発明の組成物に用いる(A)成分は、金属系清浄剤である。(A)成分としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のスルホネート、フェネート、サリシレート等の金属系清浄剤が挙げられる。

前記(A)成分としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属スルホネート系清浄剤及び／又はアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート系清浄剤の使用が好ましく、アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート系清浄剤の使用がより好ましい。特に、式(1)で表わされる化合物から選ばれる少なくとも1種を、通常55モル%以上、好ましくは60モル%以上含有するアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート及び／又はその(過)塩基性塩の使用が、潤滑油基油への溶解性、貯蔵安定性に優れる点で特に望ましい。

- [0015] [化1]



式(1)中、 R^1 は炭素数1〜40のアルキル基、 R^2 は水素原子又は炭素数1〜40のアル

キル基、Mはナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示し、特にマグネシウム及び／又はカルシウムが好ましい。また、nは金属Mの価数により1又は2を示す。

- [0016] 上記炭素数1〜40のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等が挙げられ、これらは直鎖状であっても分枝状であっても良い。

上記炭素数1〜40のアルキル基において、特に炭素数10〜40のアルキル基に関しては、エチレン、プロピレン、1-ブテン等の重合体又は共重合体から誘導される炭素数10〜40の第2級アルキル基、特にエチレン重合体から誘導される炭素数10〜40の第2級アルキル基が好ましく、炭素数14〜18の第2級アルキル基が特に好ましい。

- [0017] (A)成分において、前記アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレートとしては、溶解性及び貯蔵安定性に優れる点で、前記式(1)における R^1 が炭素数10〜19の第2級アルキル基、 R^2 が水素原子である化合物(A-1)と、 R^1 及び R^2 が炭素数10〜19の第2級アルキル基である化合物(A-2)との合計が55mol%以上、好ましくは60mol%以上含むアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレートが好ましく、更に低温流動性に優れる点から、モノアルキルサリシレートを主体、例えば85mol%以上、好ましくは90mol%以上とするアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレートが望ましい。

前記化合物(A-1)及び(A-2)の構成比は、化合物(A-1)が通常40mol%以上、好ましくは50mol%以上であり、化合物(A-2)が通常15mol%以下、好ましくは10mol%以下である。また、化合物(A-1)に対する化合物(A-2)のモル比((A-2)/(A-1))は、特に制限はないが、低温流動性により優れる点で好ましくは0.3以下、より好ましくは0.2以下である。

- [0018] (A)成分としては、炭酸カルシウム及び／又はホウ酸カルシウム等の(過)塩基性塩を含む過塩基性金属系清浄剤の使用が好ましい。その塩基価は、通常150〜

500mgKOH/gであるが、サリシレート系清浄剤を使用する場合の塩基価は、好ましくは150〜400mgKOH/g、より好ましくは150〜200mgKOH/gであり、スルホネート系清浄剤又はフェネート系清浄剤を使用する場合の塩基価は、好ましくは200〜500mgKOH/g、より好ましくは250〜400mgKOH/gである。ここで塩基価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油―中和価試験法」の7. に準拠して測定される過塩素酸法による塩基価を意味する。

[0019] 本発明の組成物において(A)成分の含有量は、組成物の硫酸灰分、M/P比、B/M比及びS/M比が後述する本発明で規定する範囲内となる限り特に制限はないが、組成物全量基準で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属量として、通常0.01質量%以上0.5質量%以下、好ましくは0.05質量%以上0.3質量%以下、特に好ましくは0.15質量%以上0.2質量%以下である。

[0020] 本発明に用いる(B)成分は、無灰分散剤である。(B)成分としては、例えば、炭素数40〜400、好ましくは60〜350の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する含窒素化合物又はその誘導体、具体的には、コハク酸イミド、ベンジルアミン、ポリアミン等、及びそれらのホウ素、リン、硫黄、有機酸等で変性された誘導体等が挙げられる。使用に際してはこれらの中から任意に選ばれる1種又は2種以上を配合することができる。

前記アルキル基又はアルケニル基の炭素数が40未満の場合は(B)成分の潤滑油基油に対する溶解性が低下し、一方、炭素数が400を越える場合は、潤滑油組成物の低温流動性が悪化するため、それぞれ好ましくない。このアルキル基又はアルケニル基は、直鎖状でも分枝状でもよいが、好ましくは、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーや、エチレンとプロピレンのコオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基や分枝状アルケニル基等が挙げられる。

[0021] (B)成分としては、ホウ素含有無灰分散剤を含有させることができ、ホウ素含有無灰分散剤としては、例えば、ホウ素含有ポリ(イソ)ブテニルコハク酸イミドが望ましい。ここで、ポリ(イソ)ブテニルコハク酸イミドには、モノタイプ及びビスタイプがあるが、これらはいずれも使用可能であるが、ビスタイプのポリ(イソ)ブテニルコハク酸イミドの使用が特に好ましい。

本発明の組成物において(B)成分の含有量は、特に制限はないが、組成物全量基準で、窒素量として、通常0.01質量%以上0.4質量%以下、好ましくは0.02質量%以上0.2質量%以下、特に好ましくは0.02質量%以上0.15質量%以下である。

本発明の組成物において(B)成分起因のホウ素量は、B/M比が後述する本発明に規定する範囲となる限り特に制限はないが、組成物全量基準で、通常0.015質量%以上0.2質量%以下、好ましくは0.018質量%以上0.1質量%未満、より好ましくは0.04質量%未満であり、特に好ましくは0.03質量%以下である。(B)成分起因のホウ素量を0.015質量%以上とすることで顕著な効果が得られ、0.04質量%以上となった場合でも、さほど顕著な効果が得られるわけではなく、硫酸灰分が増加する点やコストの点を考慮すると、0.015質量%以上0.04質量%未満とするのが最も望ましい。

[0022] (B)成分には、ホウ素を含まない無灰分散剤、特にホウ素を含まないコハク酸イミド系無灰分散剤を併用することが望ましい。その含有量は、特に制限はないが、組成物全量基準で、窒素量として好ましくは0.01質量%以上0.08質量%未満、より好ましくは0.02質量%以上0.07質量%以下である。なお、(B)成分におけるホウ素と窒素の質量比(B/N比)は特に制限はないが、通常0.1以上0.5以下、好ましくは0.14以上0.3以下、特に好ましくは0.2以下である。

[0023] 本発明に用いる(C)成分は、リン系摩耗防止剤であり、潤滑油に使用される公知のリン系摩耗防止剤を使用することができる。

(C)成分としては、例えば、リン酸エステル、亜リン酸エステル、チオリン酸エステル、チオ亜リン酸エステル、これらの誘導体、これらの金属塩、アミン塩等が挙げられる。中でも、モノ又はジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩及び／又はモノ又はジヒドロカルビルリン酸金属塩が好適な例として挙げられる。

ここで、前記金属塩における金属としては、亜鉛、モリブデン、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属が挙げられ、亜鉛が特に好ましい。

前記アミン塩におけるアミンとしては、炭素数1〜30、好ましくは炭素数8〜24の炭化水素基を有するアミン化合物が挙げられる。当該炭化水素基としては、アルキル基又はアルケニル基等が望ましく挙げられる。

前記ヒドロカルビル基としては、炭素数1〜30、好ましくは炭素数3〜8、より好ましく

は炭素数3〜6の炭化水素基を有することが望ましく、該炭化水素基としては、第1級又は第2級のアルキル基が好ましく、第2級アルキル基が特に好ましい。

[0024] (C)成分としては、摩耗防止性に特に優れた組成物を得ることができるとともにDPFへの固着成分の生成を抑制することから、炭素数3〜8のアルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛の使用が好ましい。また、DPFへの固着成分の生成を抑制するだけでなく、低硫黄性及びロングドレイン性に優れ、かつ、低硫黄の潤滑油とすることができるため、排ガス浄化触媒に対する硫黄被毒の影響を極めて小さくすることができることから、炭素数3〜8のアルキル基を有するジアルキルリン酸亜鉛の使用が特に好ましい。

[0025] 本発明の組成物において(C)成分の含有量は、特に制限はないが、組成物全量基準で、リン量として通常0.01質量%以上0.2質量%以下、好ましくは0.04質量%以上0.15質量%以下、より好ましくは0.08質量%以上0.15質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以上0.15質量%以下である。

[0026] 本発明の潤滑油組成物は、上記(A)〜(C)成分を含有するだけでなく、下記要件(1)〜(4)の全てを満たす物性を有することが重要である。

(1)硫酸灰分0.4〜2質量%、(2)全リン量に対する(A)成分起因の金属量の原子比(M/P 比)0.2〜3、(3)(A)成分起因の金属量に対する全ホウ素量の原子比(B/M 比)0.2〜2、(4)(A)成分起因の金属量に対する全硫黄量の原子比(S/M 比)0〜4。

要件(1)の硫酸灰分は、要求される組成物の性能やディーゼルエンジン油規格等に応じて0.8質量%を超え1.2質量%以下、好ましくは0.9質量%以上1.1質量%以下、より好ましくは1.0質量%以上1.1質量%以下とすることができる。この際、要件(2)の M/P 比は0.2〜3、好ましくは1以上2.5以下、より好ましくは1.2以上2以下、特に好ましくは1.2以上1.6以下であり、要件(3)の B/M 比は0.2〜2、好ましくは0.25以上1.2以下、より好ましくは0.3以上0.7以下、特に好ましくは0.3以上0.6以下であり、要件(4)の S/M 比は0〜4、好ましくは0.2以上3以下、より好ましくは1以上2.2以下、特に好ましくは1.5以上2以下である。

[0027] 要件(1)の硫酸灰分は、要求される組成物の性能やディーゼルエンジン油規格等に応じて0.4〜0.8質量%、好ましくは0.45質量%以上0.6質量%以下、より好ましくは0.5

質量%以上0.55質量%以下とすることができる。この際、要件(2)のM/P比は0.2〜3、好ましくは0.4以上2以下、より好ましくは0.6以上1.5以下、特に好ましくは0.6以上1以下であり、要件(3)のB/M比は0.2〜2、好ましくは0.5以上2.5以下、より好ましくは0.8以上1.5以下、特に好ましくは0.8以上1.2以下であり、要件(4)のS/M比は0〜4、好ましくは0.5以上3.8以下、より好ましくは1.5以上3.8以下、特に好ましくは3以上3.8以下である。

[0028] 要件(1)の硫酸灰分は、要求される組成物の性能やディーゼルエンジン油規格等に応じて1.2質量%を超え2質量%以下、好ましくは1.3質量%以上1.6質量%以下、より好ましくは1.4質量%以上1.5質量%以下とすることができる。この際、要件(2)のM/P比は0.2〜3、好ましくは1.5以上3以下、より好ましくは2以上2.6以下であり、要件(3)のB/M比は0.2〜2、好ましくは1以下、より好ましくは0.5以下、特に好ましくは0.4以下であり、要件(4)のS/M比は0〜4、好ましくは0.2以上2以下、より好ましくは0.8以上1.5以下である。

[0029] 本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は、上記構成により再生式DPF、特に連続再生式DPFへ蓄積する固着灰分の生成を抑制し、再生処理後の差圧発生を抑制することができ、その結果、DPFの閉塞による寿命を延長することができる。しかし、硫黄分が10質量ppmを大幅に超えるディーゼル燃料、例えば、硫黄分が50質量ppm程度以上のディーゼル燃料を使用する場合には、その効果を十分発揮することができない。従って、本発明の組成物は、硫黄分が10質量ppm以下、好ましくは5質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンに適用することが必要である。このような燃料を使用する場合にDPFへの固着成分の生成を顕著に抑制することができる。

[0030] 硫黄分が10質量ppm以下のディーゼル燃料としては、特に制限はないが、高度に脱硫精製された、硫黄分が10質量ppm以下の灯油、軽油等の鉱油系燃料の他に、飽和又は不飽和脂肪酸アルキルエステル等のいわゆるバイオディーゼル燃料やジメチルエーテル(DME)、フィッシャートロプシュ反応等により合成されたGTL(ガストゥリキッド)灯油、GTL軽油等の実質的に硫黄を含有しない燃料等が挙げられる。

[0031] 本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物には、必要に応じて、潤滑油に使用

可能な添加剤、例えば、酸化防止剤、摩擦調整剤、(C)成分以外の摩耗防止剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤又は着色剤等の添加剤を適宜選択して1種又は2種以上配合することができる。

酸化防止剤としては、フェノール系、アミン系等の公知の酸化防止剤が使用できる。

摩擦調整剤としては、モリブデンジチオカーバメート、モリブデンジチオホスフェート等の有機モリブデン化合物、炭素数6〜30のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族アミン、脂肪族エーテル、脂肪酸アミド等の無灰系摩擦調整剤等が使用できる。

(C)成分以外の摩耗防止剤としては、例えば、硫化油脂、硫化エステル、硫化オレフィン、ポリスルフィド、ジチオカーバメート、亜鉛ジチオカーバメート等の硫黄系摩耗防止剤等が使用できる。

粘度指数向上剤としては、例えば、重量平均分子量が1000〜1000000のポリメタクリレート系、エチレン- α -オレフィンコポリマー系、スチレン-ジエンコポリマー系、ポリ(イソ)ブテン系等の公知の粘度指数向上剤が使用できる。

腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、イミダゾール系化合物等が使用できる。

防錆剤としては、例えば、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル等が使用できる。

抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤等が使用できる。

金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、1,3,4-チアジアゾールポリスルフィド、1,3,4-チアジアゾリル-2,5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、及び β -(O-カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリル等が使用できる。

消泡剤としては、例えば、シリコーン、フルオロシリコーン、フルオロアルキルエーテル等が使用できる。

[0032] これら任意の添加剤を本発明の潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は組成物全量基準で、酸化防止剤、摩擦調整剤及び(C)成分以外の摩耗防止剤の場合、それぞれ0.01〜5質量%が好ましい。粘度指数向上剤の場合は0.1〜15質量%が好ましく、腐食防止剤、防錆剤及び抗乳化剤の場合は、それぞれ0.005〜5質量%が好ましい。金属不活性化剤の場合は0.005〜1質量%が好ましく、消泡剤の場合は0.0005〜1質量%が好ましい。

[0033] 本発明のディーゼルエンジンシステムは、再生式DPF、特に連続再生式DPFを備え、燃料として前記硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用し、該システム用の潤滑油組成物として、前述の本発明の潤滑油組成物を使用することで、再生式DPFへの固着成分の蓄積が抑制され、また、DPFに蓄積した成分の除去を容易に行うことができる、該DPFの寿命が延長されるディーゼルエンジンシステムである。システムの構成は、公知の構成に準じて適宜選択することができる。

再生式DPFには、三元触媒、酸化触媒、NO_x吸蔵型還元触、尿素還元型NO_x触媒等の触媒が併用されていても良い。

[0034] 本発明の再生式DPFへの固着成分蓄積抑制方法は、再生式DPF、特に連続再生式DPFを備え、且つ燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンシステムにおける該再生式DPFへの固着成分蓄積を抑制する方法であって、ディーゼルエンジンシステムの潤滑油として、前述の本発明の潤滑油組成物を含む潤滑油を使用することにより行なうことができ、該DPFの寿命を延長することができる。

実施例

[0035] 以下、本発明の内容を実施例及び比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例1〜7、比較例1〜4

表1に示す組成のディーゼルエンジン用潤滑油を調製した。尚、実施例6と比較例4の組成物は同一である。

得られた実施例1〜7及び比較例1〜3の各潤滑油組成物を用いて、以下の試験を行なった。

[0036] 試験には、400cc単気筒汎用ディーゼルエンジンを用い、排気部に炭化珪素製の外部再生型DPFを取り付け、2400rpm、1/2負荷、100時間の運転を行い、DPFの入り口及び出口の差圧を測定した。なお、それぞれの試験は、表1に示す各潤滑油組成物をオイルパンに入れ、燃料として、硫黄分4質量ppmのディーゼル燃料に表1の各潤滑油組成物における「その他添加剤」を除いた組成物を4質量%配合したものを使用した。

試験途中にDPFの入り口と出口の差圧が急激に立ち上がった場合には、外部再生炉にてDPFに蓄積したすすを燃焼した上で、灰分を除去せずに試験を再開する操作を繰り返し、最後の再生処理直後の差圧を結果として表1に示す。ここで、DPFに蓄積したすすには、燃料及び燃料に配合した潤滑油成分の燃焼残渣物の他、オイルパンから燃焼室へ混入した潤滑油成分の燃焼残渣物が含まれていた。

比較例4の潤滑油組成物(実施例6と組成が同一)の場合には、ディーゼル燃料として硫黄分45質量ppmのディーゼル燃料を用いた以外は上記他の例と同様の操作を行い、試験再開直後のDPFの入り口及び出口の差圧を測定した。結果を表1に示す。

[0037] 尚、表中の各成分は以下のとおりである。

1)潤滑油基油:水素化分解鉱油(100℃動粘度:6.5mm²/s、硫黄含有量:0.0001質量%以下、芳香族分5.5質量%、NOACK蒸発量:8質量%、粘度指数:130)

2)潤滑油基油:溶剤精製鉱油(100℃動粘度:5.3mm²/s、硫黄含有量:0.35質量%、粘度指数:103)

3)炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムサリシレート(全塩基価:166mgKOH/g、カルシウム含有量:5.8質量%、硫黄含有量:0.4質量%、硫酸灰分量19.7質量%、(A-1) 3-アルキルサリシレート53mol%、(A-2) 3,5-ジアルキルサリシレート8mol%、モノアルキルサリシレート合計91mol%、アルキル基:C14〜18第2級アルキル基)

4)ホウ酸カルシウム含有過塩基性カルシウムサリシレート(全塩基価:190mgKOH/g、カルシウム含有量:6.8質量%、ホウ素含有量:2.7質量%、硫黄含有量:0.3質量%)

- 、(A-1) 3-アルキルサリシレート53mol%、(A-2) 3,5-ジアルキルサリシレート8mol%、モノアルキルサリシレート合計91mol%、アルキル基:C14-18第2級アルキル基)
- 5)炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムスルホネート(全塩基価:300mgKOH/g、カルシウム含有量:12質量%、硫黄含有量:3.8質量%、硫酸灰分量42.5質量%)
- 6)炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムフェネート(全塩基価:250mgKOH/g、カルシウム含有量:5.25質量%、硫黄含有量:2.5質量%、硫酸灰分量31.5質量%)
- 7)ポリブテニルコハク酸イミド(ビスタイプ、ポリブテニル基の数平均分子量1500、窒素含有量1.3質量%)
- 8)ポリブテニルコハク酸イミドのホウ素化合物(ビスタイプ、ポリブテニル基の数平均分子量1300、窒素含有量1.6質量%、ホウ素含有量0.5質量%)
- 9)ジ(1,3-ジメチルブチル)ジチオリン酸亜鉛(亜鉛含有量:7.8質量%、リン含有量7.2質量%、硫黄含有量14.0質量%)
- 10)アルキルリン酸亜鉛(亜鉛含有量:6.7質量%、リン含有量6.0質量%)
- 11)フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、粘度指数向上剤及び流動点降下剤からなる添加剤

[0038] [表1]

	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
基油	100	100	100	100	100	100	100	100	100	43	100
潤滑油基油 1) (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	57	—
潤滑油基油 2) (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca サリシレート 3)	3.5	3.5	—	—	—	1.2	6.0	3.5	3.5	—	1.2
(A)											
ホウ酸 Ca サリシレート 4)	—	—	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca スルホネート 5)	—	—	—	1.7	—	—	—	—	—	—	—
Ca フェネート 6)	—	—	—	—	3.8	—	—	—	—	1.9	—
Ca 濃度 (質量%)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.70	0.35	0.20	0.20	0.10	0.07
S 濃度 (質量%)	0.014	0.014	0.009	0.065	0.095	0.005	0.024	0.014	0.014	0.048	0.005
7) N 量(質量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05
8) N 量(質量%)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.00	0.02	0.08	0.06
9) B 量(質量%)	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.000	0.007	0.025	0.020
(B)											
10) P 量(質量%)	0.11	0.00	0.11	0.11	0.11	0.07	0.11	0.11	0.11	0.07	0.07
11) S 量(質量%)	0.23	0.00	0.23	0.23	0.23	0.15	0.23	0.23	0.23	0.15	0.15
(C)											
12) P 量(質量%)	—	0.11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13) S 量(質量%)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	4.0	3.8	4.3	3.8
その他添加剤 14)	0.29	0.06	0.29	0.34	0.37	0.21	0.30	0.29	0.29	0.43	0.21
全硫黄量(S) (質量%)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.07	0.11	0.11	0.11	0.07	0.07
全リン量(P) (質量%)	0.02	0.02	0.10	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.007	0.03	0.02
全ホウ素量(B) (質量%)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.07	0.35	0.20	0.20	0.10	0.07
全アルカリ金属・アルカリ土類金属(M) (質量%)	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0	0.5	1.5	0.9	1.0	0.6	0.5
硫酸灰分 (質量%)	1.46	1.46	1.46	1.46	1.43	0.75	2.50	1.46	1.43	1.07	0.75
M/P 比 (原子比)	0.36	0.36	1.83	0.36	0.37	1.06	0.21	0.00	0.13	0.93	1.06
B/M 比 (原子比)	1.80	0.39	1.76	2.10	2.34	3.71	1.08	1.80	1.80	5.44	3.71
S/M 比 (原子比)	2	2	2	2	3	2	5	3	3	2	2
評価	試験中の DPF 閉塞回数(再生回数)	試験後の DPF 差圧(kPa)	試験後の DPF 差圧(kPa)	試験後の DPF 差圧(kPa)	試験後の DPF 差圧(kPa)	試験後の DPF 差圧(kPa)	試験後の DPF 差圧(kPa)	試験後の DPF 差圧(kPa)	試験後の DPF 差圧(kPa)	試験後の DPF 差圧(kPa)	試験後の DPF 差圧(kPa)
使用デューセル燃料の硫黄含有量(質量%)	0.8	0.5	0.9	1.5	1.7	0.8	1.5	8.2	6.2	4.3	3.4
	0.0004							0.0004			
	0.0004							0.0004			

[0039] 表1から明らかなとおり、硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を用いた場合の実施例1〜7の潤滑油組成物は、再生処理後のDPFの差圧が小さく、DPFに堆積

する固着成分の生成量が少ないと判断される。

硫酸灰分が0.8～1.2質量%である実施例1～5、比較例1～3の潤滑油組成物は、再生処理直後の差圧は小さく、特にサリシレート系清浄剤を使用した場合に顕著な効果が得られることがわかる。またB/M比又はS/M比が本発明の規定を充足していない比較例1～3の潤滑油組成物では、再生処理直後の差圧が高くなり、固着成分が蓄積し易いことがわかる。

硫酸灰分が0.4～0.8質量%である実施例6及び比較例4の潤滑油組成物では、硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を用いた実施例6で再生直後の差圧が小さくなったが、硫黄分45質量ppmのディーゼル燃料を用いた比較例4では再生直後の差圧が高くなり、固着成分が蓄積し易いことがわかる。

硫酸灰分が1.2～2質量%である実施例7の潤滑油組成物では、再生処理回数は増えるが、再生処理後のDPFの差圧は低く、本発明に規定する特定の物性を満たせば組成物中の硫酸灰分が、DPFの固着成分の生成に与える影響は小さいものと判断できる。

尚、これらの実施例では、硫酸灰分が1質量%程度あるいはそれ以上(実施例1～5、7)であっても、硫酸灰分が0.5質量%まで半減された実施例6と比べて全く遜色のない結果が得られていることがわかる。また、組成物のホウ素含有量は0.04質量%未満であっても十分な性能を発揮できることが示唆され、実施例3のように、全ホウ素量が0.1質量%となった場合でもその効果があまり変わらないことから、低ホウ素量の組成物とすることができ、ホウ素による硫酸灰分の増加を抑制するとともに、コスト的に有利な組成物を得ることができる。

従って、本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は、硫黄分の極めて少ないディーゼル燃料との相乗効果により再生式DPFへの固着成分の蓄積を抑制することができ、当該DPFの閉塞による寿命を格段に延長することができると考えられる。

請求の範囲

- [1] 再生式DPFを備え、且つ燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジン用の潤滑油組成物であって、
潤滑油基油と、(A)金属系清浄剤、(B)無灰分散剤及び(C)リン系摩耗防止剤を含む添加剤とを含み、且つ下記要件(1)～(4)の全てを満たす物性を有するディーゼルエンジン用潤滑油組成物。
(1)硫酸灰分0.4～2質量%、(2)全リン量に対する(A)成分起因の金属量の原子比(M/P比)0.2～3、(3)(A)成分起因の金属量に対する全ホウ素量の原子比(B/M比)0.2～2、(4)(A)成分起因の金属量に対する全硫黄量の原子比(S/M比)0～4。
- [2] 前記要件(1)の硫酸灰分が0.8質量%を超え1.2質量%以下である請求項1の潤滑油組成物。
- [3] 前記要件(1)の硫酸灰分が0.4～0.8質量%である請求項1の潤滑油組成物。
- [4] 前記要件(1)の硫酸灰分が1.2質量%を超え2質量%以下である請求項1の潤滑油組成物。
- [5] (A)金属系清浄剤が、アルカリ土類金属サリシレート及びその(過)塩基性塩の少なくとも一方を含む請求項1の潤滑油組成物。
- [6] 前記再生式DPFが、車両搭載を目的とした連続再生式DPFである請求項1の潤滑油組成物。
- [7] 燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンシステムであって、
再生式DPFを備え、且つエンジン用潤滑油として、請求項1の潤滑油組成物を含む潤滑油を有するディーゼルエンジンシステム。
- [8] 再生式DPFを備えたディーゼルエンジンシステムにおいて、燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用し、前記ディーゼルエンジンシステムの潤滑油として、請求項1の潤滑油組成物を使用して運転する再生式DPFへの固着成分蓄積抑制方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C10M163/00, F01M11/00// (C10M163/00, 137:00, 139:00, 159:20),
C10N10:04, 30:04, 40:25

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C10M163/00, 133/16, 137/00-137/16, 139/00, 159/20-159/24,
C10N10:04, 30:04, 40:25-40:28, 60:14, F01M11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-165992 A (Nippon Oil Corp.), 10 June, 2003 (10.06.03), & AU 2002335362 A & EP 1437396 A1 & US 2004/0176260 A1 & WO 03/027216 A1	1-8
X	JP 2003-292982 A (Nippon Oil Corp.), 15 October, 2003 (15.10.03), (Family: none)	1-8
X	JP 9-111275 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), (Family: none)	1-8
X	JP 2000-63876 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 29 February, 2000 (29.02.00), (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 June, 2005 (09.06.05)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004617

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-327987 A (Chevron Texaco Japan Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), & CA 2428307 A1 & EP 1361263 A1 & US 2003/0216266 A1	1-8
X	JP 2003-336089 A (Chevron Texaco Japan Ltd.), 28 November, 2003 (28.11.03), (Family: none)	1-8
X	JP 2004-35652 A (Kosumo Sekiyu Ruburikantsu Kabushiki Kaisha), 05 February, 2004 (05.02.04), (Family: none)	1-8
E,X	JP 2005-146285 A (Infinum International Ltd.), 09 June, 2005 (09.06.05), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. ⁷ C10M 163/00, F01M 11/00 //(C10M 163/00, 137:00, 139:00, 159:20) C10N 10:04, 30:04, 40:25			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. ⁷ C10M 163/00, 133/16, 137/00-137/16, 139/00, 159/20-159/24, C10N 10:04, 30:04, 40:25-40:28, 60:14, F01M 11/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	J P 2003-165992 A (新日本石油株式会社), 2003.06.10 &AU 2002335362 A &EP 1437396 A1 &US 2004/0176260 A1 &WO 03/027216 A1	1-8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 09.06.2005		国際調査報告の発送日 28.6.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 昌広 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-292982 A (新日本石油株式会社), 2003. 10. 15 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 9-111275 A (日本石油株式会社), 1997. 04. 28 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2000-63876 A (昭和シェル石油株式会社), 2000. 02. 29 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2003-327987 A (シェブロンテキサコジャパン株式会社), 2003. 11. 19 &CA 2428307 A1 &EP 1361263 A1 &US 2003/0216266 A1	1-8
X	JP 2003-336089 A (シェブロンテキサコジャパン株式会社), 2003. 11. 28 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2004-35652 A (コスモ石油ルブリカンツ株式会社), 2004. 02. 05 (ファミリーなし)	1-8
E, X	JP 2005-146285 A (インフィニウム インターナショナル リミテッド), 2005. 06. 09 (ファミリーなし)	1-8